

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-161043

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)7月4日

C 08 L 23/00  
C 08 K 5/17  
5/52KEV  
KFM7602-4J  
6845-4J  
6845-4J

審査請求 有 発明の数 2 (全13頁)

⑭ 発明の名称 酸化崩壊に対して安定化されたポリオレフィン

⑮ 特 願 昭62-313120

⑯ 出 願 昭62(1987)12月10日

優先権主張 ⑰ 1986年12月11日 ⑱ 米国(US) ⑲ 941657

⑳ 発 明 者 トーマス マックス アメリカ合衆国コネチカット州ニュー ヘブン、ノウガタ  
チュクタ ツク、アパートメント 148、アンドリュウ アベニュー  
151㉑ 出 願 人 ユニロイヤル ケミカル アメリカ合衆国コネチカット州ミドルベリー、ワールド  
カンパニー イン ヘッドクォーターズ(番地なし)  
コーポレーテッド

㉒ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

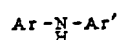
酸化崩壊に対して安定化されたポリオレフィン

## 2. 特許請求の範囲

(1)(a) 少なくとも1種のアラルキル-置換ジアリアルアミン(式中、 $R_1$  は、フェニルまたはp-トリル基であり；

(b) 少なくとも1種の立体障害ホスファイトから成る酸化防止剤組成物を安定化量存在させることによつて、酸化崩壊に対して安定化されたポリオレフィン。

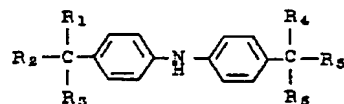
(2) 前記のアラルキル-置換ジアリアルアミンが、一般式



(式中、Ar および Ar' の各々はアリール基であり、該基の少なくとも一つはアラルキル基で置換されている)を有する特許請求の範囲第1項のポリオレフィン。

(3) 前記のアラルキル-置換ジアリアルアミンが、(式中、 $R_1 \sim R_5$  は、式 I に示した基から選ばれ、そして、 $R_7$  はメチル、フェニルまたは

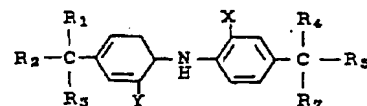
(I)



あり；

 $R_2$  および  $R_3$  は、メチル、フェニルおよびp-トリル基から選ばれ； $R_4$  は、メチル、フェニル、p-トリルおよびネオペンチル基から選ばれ； $R_5$  は、メチル、フェニル、p-トリルおよび2-フェニルイソブチル基から選ばれ；そして、 $R_6$  は、メチル基である)；

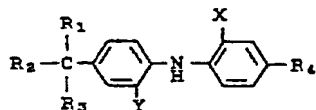
(II)



p-トリル基から選ばれ；

Xは、メチル、エチル、炭素原子3～10個を含有するsec-アルキル、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジル、 $\alpha$ -メチルベンジル、塩素、臭素、カルボキシル、および金属が亜鉛、カドミウム、ニッケル、鉛、錳、マグネシウムまたは銅であるカルボン酸の金属塩から成る群から選ばれる基であり；そして  
Yは、水素、メチル、エチル、炭素原子3～10個を含有するsec-アルキル、塩素および臭素から成る群から選ばれる基である）；

(II)

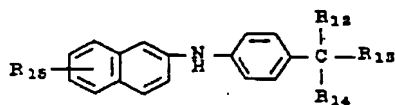


(式中、R<sub>1</sub>は、フェニル、またはp-トリル基であり；  
R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は、メチル、フェニルおよび

選ばれ；そして、

R<sub>11</sub>は、メチル、フェニルおよびp-トリル基から選ばれる）；および

(V)



(式中、R<sub>12</sub>は、フェニルまたはp-トリル基であり；

R<sub>13</sub>は、メチル、フェニルおよびp-トリル基から選ばれ；

R<sub>14</sub>は、メチル、フェニルおよびp-トリルおよび2-フェニルイソブチル基から選ばれ；そして、

R<sub>15</sub>は、水素、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジル、 $\alpha$ -メチルベンジル、トリフェニルメチル、および $\alpha$ 、 $\alpha$ -p-トリメチルベンジルから成る群から選ばれる基である）

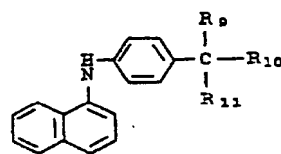
から成る群から選ばれる特許請求の範囲第2項の

びp-トリル基から選ばれ；

R<sub>4</sub>は、水素、炭素原子1～10個を含有する第一、第二および第三アルコール、および炭素原子1～10個を含有し、直鎖または分枝でもよいアルコキシルから成る群から選ばれる基であり；そして、

XおよびYは、水素、メチル、エチル、炭素原子3～10個を含有するsec-アルキル、塩素および臭素から成る群から選ばれる基である）；

(IV)



(式中、R<sub>9</sub>は、フェニル、またはp-トリル基であり；

R<sub>10</sub>は、メチル、フェニル、p-トリルおよび2-フェニルイソブチル基から

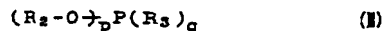
ポリオレフィン。

(4) 前記のアラルキル-置換ジアリールアミンが4,4'-ビス-( $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジル)ジフェニルアミンまたは4,4'-ビス-( $\alpha$ -メチルベンジル)ジフェニルアミンである特許請求の範囲第3項のポリオレフィン。

(5) 前記の立体障害ホスファイトが一般式、

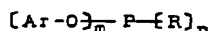


(式中、R<sub>1</sub>はアルキル、アリールまたはアラルキル基である)のホスファイトおよび、一般式



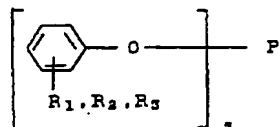
(式中、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は独立に、アルキル、アリールまたはアラルキルであり、pは1または2であり、qは1または2であり、p+qの合計は3である)のホスファイトから成る群から選ばれる特許請求の範囲第1項のポリオレフィン。

(6) 前記の立体障害ホスファイトが、一般式



(式中、Ar は少なくとも2個の炭素原子上に置換基を有するアリール基であり、 $m$  は1~3であり、 $n$  は0、1または2であり、 $m+n$  の合計は3であり、そしてRはPの三価状態を満足させる当業界で認識されている置換基である)のアリールホスファイトである特許請求の範囲第1項のポリオレフィン。

(7) 前記のアリールホスファイトが、一般式



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  の各々は、水素またはアルキル基である)のフェニルホスファイトである特許請求の範囲第6項のポリオレフィン。

(8) 前記のフェニルホスファイトが、トリス(2,4-ジ- $\alpha$ -ブチルフェニル)ホスファイトである特許請求の範囲第7項のポリオレフィン。

(9) 立体障害フェノールをさらに含有する特許請

求の範囲第8項のポリオレフィン。トリス(2,4-ジ- $\alpha$ -ブチルフェニル)ホスファイトである特許請求の範囲第7項のポリオレフィン。

(9) 立体障害フェノールをさらに含有する特許請求の範囲第8項のポリオレフィン。トリス(2,4-ジ- $\alpha$ -ブチルフェニル)ホスファイトである特許請求の範囲第7項のポリオレフィン。

ート; テトラキス[メチレン(3,5-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナメート)メタン; 2,2'-オキサミドビス-[エチル-3-(3,5-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート; 1,3,5-トリス(4- $\alpha$ -ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)-8-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)トリオン; 1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン; およびトリス(3,5-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート; 4,4'-チオビス(6- $\alpha$ -ブチル-m-クレゾール、トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5- $\alpha$ -ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオンとの3,5-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシヒドロ桂皮酸とのトリエステル、ビス(3,3-ビス(4-ヒドロキシ-3- $\alpha$ -ブチルフェニル)ブタン酸)

求の範囲第1項のポリオレフィン。

10 前記の立体障害フェノールが、2,4-ジメチル-6-オクタフルエノール; 2,6-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-メチルフェノール; 2,6-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-エチルフェノール; 2,6-ジ- $\alpha$ -ブチル-4- $\alpha$ -ブチルフェノール; 2,2'-メチレンビス(4-メチル-6- $\alpha$ -ブチルフェノール); 2,2'-メチレンビス(4-エチル-6- $\alpha$ -ブチルフェノール); 2,4-ジメチル-6- $\alpha$ -ブチルフェノール; 4-ヒドロキシメチル-2,6-ジ- $\alpha$ -ブチルフェノール;  $\alpha$ -オクタデシル- $\beta$ -(3,5-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート; 2,6-オクタデシル-4-メチルフェノール; 2,4,6-トリメチルフェノール; 2,4,6-トリイソプロピルフェノール; 2,4,6-トリ- $\alpha$ -ブチルフェノール; 2- $\alpha$ -ブチル-4,6-ジメチルフェノール; 2,6-メチル-4-ジドデシルフェノール; オクタデシル-3,5-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメ

グリコールエステルから成る群から選ばれる特許請求の範囲第9項のポリオレフィン。

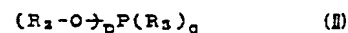
11 前記のポリマーが、ポリオレフィンホモポリマー、ポリオレフィンコポリマーまたはポリオレフィン混合物である特許請求の範囲第1項のポリオレフィン。

12 前記のポリマーが、ポリプロピレンホモポリマーである特許請求の範囲第11項のポリオレフィン。

13 前記の立体障害ホスファイトが、一般式



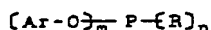
(式中、 $R_1$  はアルキル、アリールまたはアラキル基である)のホスファイトおよび、一般式



(式中、 $R_2$  および  $R_3$  は、独立に、アルキル、アリールまたはアラキルであり、 $p$  は1または2であり、 $q$  は1または2であり、 $p+q$  の合計は3である)のホスファイトから成る群から選ばれる

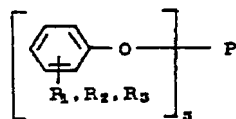
る特許請求の範囲第3項のポリオレフィン。

04 前記の立体障害ホスファイトが、一般式



(式中、Ar は少なくとも2個の核炭素原子上に置換基を有するアリール基であり、m は1~3であり、n は0、1または2であり、m + n の合計は3であり、そして、R はP の三価状態を満足させる当業界で認識されている置換基である) のアリールホスファイトである特許請求の範囲第3項のポリオレフィン。

05 前記のアリールホスファイトが、一般式

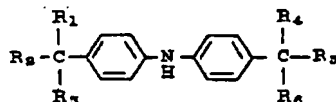


(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> および R<sub>3</sub> の各々は水素またはアルキルである) のフェニルホスファイトである特許請求の範囲第14項のポリオレフィン。

06 前記のフェニルホスファイトがトリス(2、

(a) トリス(2、4-ジ-*tert*-ブチルフエニル)ホスファイト; トリス(モノ-およびジ-ノニル混合フェニル)ホスファイト; トリス(モノ-ノニルフェニル)ホスファイト; ビス(2、4-ジ-*tert*-ブチルフエニル)ペンタエリスリトールジホスファイト; およびジステアシル-ペンタエリスリトールジホスファイトから成る群から選ばれるホスファイト; および、

(b) (I)



(式中、R<sub>1</sub> はフェニルまたは *p*-トリル基であり;

R<sub>2</sub> および R<sub>3</sub> は、メチル、フェニルおよび *p*-トリル基から選ばれ;

R<sub>4</sub> は、メチル、フェニル、*p*-トリルおよびネオペンチル基から選ばれ;

4-ジ-*tert*-ブチルフエニル)ホスファイトである特許請求の範囲第15項のポリオレフィン。

07 立体障害フェノールをさらに含む特許請求の範囲第14項のポリオレフィン。

08 立体障害フェノールをさらに含有する特許請求の範囲第15項のポリオレフィン。

09 立体障害フェノールをさらに含有する特許請求の範囲第16項のポリオレフィン。

010 前記のポリマーが、ポリオレフィンホモポリマー、コポリマーまたはポリオレフィン混合物である特許請求の範囲第3項のポリオレフィン。

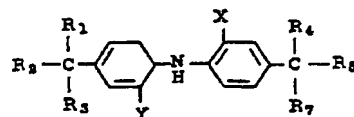
011 前記のポリマーが、ポリオレフィンホモポリマー、コポリマーまたはポリオレフィン混合物である特許請求の範囲第14項のポリオレフィン。

012 前記のポリマーが、ポリオレフィンホモポリマー、コポリマーまたはポリオレフィン混合物である特許請求の範囲第17項のポリオレフィン。

013 酸化防止剤組成物を安定化量存在させることによつて酸化崩壊に対して安定化されたポリオレフィンであつて、該酸化防止剤組成物が、

R<sub>5</sub> は、メチル、フェニル、*p*-トリルおよび2-フェニルイソブチル基から選ばれ; そして、R<sub>6</sub> はメチル基である);

(II)



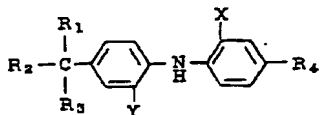
(式中、R<sub>1</sub> ~ R<sub>5</sub> は、式Iに示した基から選ばれ、

R<sub>7</sub> はメチル、フェニルまたは *p*-トリル基から選ばれ;

X は、メチル、エチル、炭素原子3~10個を含有する *sec*-アルキル、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジル、 $\alpha$ -メチルベンジル、塩素、臭素、カルボキシル、および金属が亜鉛、カドミウム、ニッケル、鉛、錫、マグネシウムまたは銅であるカル

ボン酸の金属塩から成る群から選ば  
れる基であり；そして  
Y は水素、メチル、エチル、炭素原  
子 3 ～ 10 個を含有する sec - ア  
ルキル、塩素および臭素から成る  
群から選ばれる基である)；

(I)

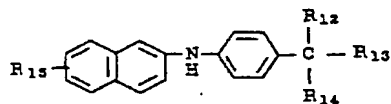


(式中、R<sub>1</sub> はフェニルまたは p - トリル基で  
あり；

R<sub>2</sub> および R<sub>3</sub> は、メチル、フェニル  
および p - トリル基から選ばれ；

R<sub>4</sub> は、水素、炭素原子 1 ～ 10 個を  
含有する第一、第二および第三ア  
ルキル、炭素原子 1 ～ 10 個を含  
有し、直鎖または分枝でもよいア  
ルコキシから成る群から選ばれる

(II)



(式中、R<sub>12</sub> は、フェニルまたは p - トリル  
基であり；

R<sub>13</sub> は、メチル、フェニルおよび p  
- トリル基から選ばれ；

R<sub>14</sub> は、メチル、フェニル、p - ト  
リルおよび 2 - フェニルイソプロ  
ピル基から選ばれ；そして

R<sub>15</sub> は、水素、α, α - ジメチルベ  
ンジル、α - メチルベンジル、ト  
リフェニルメチルおよび α, α,  
p - トリメチルベンジルから成る  
群から選ばれる基である)

から成る群から選ばれるアラルキ  
ル置換ジアリールアミン

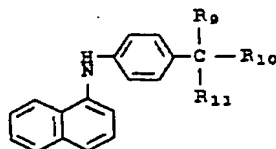
から成ることを特徴とする前記のポリオレフィン。

24 前記のアラルキル - 置換ジアリールアミンが

基であり；そして

X および Y は、水素、メチル、エチ  
ル、炭素原子 3 ～ 10 個を含有す  
る sec - アルキル、塩素および臭  
素から成る群から選ばれる基であ  
る)；

(III)



(式中、R<sub>9</sub> は、フェニルまたは p - トリル基  
であり；

R<sub>10</sub> は、メチル、フェニル、p - ト  
リルおよび 2 - フェニルイソプロ  
ピル基から選ばれ；そして、

R<sub>11</sub> は、メチル、フェニルおよび p  
- トリル基から選ばれる)；およ  
び、

4, 4' - ビス (α, α - ジメチルベンジル) ジフ  
エニルアミンである特許請求の範囲第 23 項のポ  
リオレフィン組成物。

例 2, 4 - ジメチル - 6 - オクタフルフェノール  
； 2, 6 - ジ - 2 - プロチル - 4 - メチルフェノ  
ール； 2, 6 - ジ - 2 - プロチル - 4 - エチルフェ  
ノール； 2, 6 - ジ - 2 - プロチル - 4 - n - プロチ  
ルフェノール； 2, 2' - メチレンビス (4 - メチル  
- 6 - 2 - プロチルフェノール)； 2, 2' - メチレ  
ンビス (4 - エチル - 6 - 2 - プロチルフェノール)  
； 2, 4 - ジメチル - 6 - 2 - プロチルフェノール  
； 4 - ヒドロキシメチル - 2, 6 - ジ - 2 - プロ  
チルフェノール； n - オクタデシル - β - (3, 5  
- ジ - 2 - プロチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プ  
ロピオネート； 2, 6 - ジオクタデシル - 4 - メ  
チルフェノール； 2, 4, 6 - トリメチルフェ  
ノール； 2, 4, 6 - トリイソプロピルフェノ  
ール； 2, 4, 6 - トリ - 2 - プロチルフェノール； 2  
- 2 - プロチル - 4, 6 - ジメチルフェノール； 2,  
6 - メチル - 4 - ジドデシルフェノール； オクタ

デシル-3,5-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート；テトラキス〔メチレン(3,5-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナメート)〕メタン；2,2'-オキサミドビス〔エチル-3-(3,5-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート；1,3,5-トリス(4- $\alpha$ -ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)-8-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)トリオン；1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン；および、トリス(3,5-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート；4,4'-チオビス(6- $\alpha$ -ブチル- $\alpha$ -クレゾール)、トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5- $\alpha$ -ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-5-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオンと3,5-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシヒドロ桂皮酸とのトリエステル、ビス(3,

3-ビス(4-ヒドロキシ-3- $\alpha$ -ブチルフェニル)ブタン酸)グリコールエステルから成る群から選ばれる立体障害フェノールを追加として含む特許請求の範囲第24項のポリオレフィン組成物。

### 3 発明の詳細な説明

#### 本発明の背景

本発明は、少なくとも1種のアラルキル-ジアリールアミンおよび少なくとも1種の立体障害ホスファイトの組合せで酸化崩壊に対して安定化されたポリオレフィンホモポリマー、コポリマーおよびそれらの混合物に関する。

4,4'-ビス( $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン(NAUGARD 445、Uniroyal Chemical社)のようなアラルキル-置換ジアリールアミンおよび各種のポリマー物質の酸化防止剤としてのそれらの利用は、U.S.P. Nos.

3,452,956および3,505,225から公知である。

立体障害ホスファイトは酸化防止剤物質の他の

公知の部類を構成する。他の成分を含むまたは含まない、アミン成分および立体障害ホスファイト成分の両者を含有する酸化防止剤組成物も公知である。

例えば、U.S.P. № 3,377,315には、所望によりトリス-ノニルフェニルホスファイト、フェニルジオクチルホスファイトおよびトリラウリルトリチオホスファイトのようなホスファイトエステルと組合せたアシリアミノジフェニルアミンを基剤とする、ポリオレフィンのような天然および合成ポリマーの安定剤が記載されている。

U.S.P. № 3,655,559には、アラルキル化ジフェニルアミンおよび所望により、任意の多数の酸化防止剤、特にアラルキル、アリールまたはアラルキルホスファイトを基剤とする合成潤滑剤用の安定剤が開示されている。

U.S.P. № 3,886,114には、天然ゴム用の安定剤として、フェノールまたはアミンのいずれかとホスファイトとの組合せが開示されている。

U.S.P. Nos. 4,195,016；4,233,208

；4,290,941；および4,351,759の各々には、熱、酸化および紫外線崩壊に対してポリプロピレンのようなポリオレフィンを含む有機物質の安定化のための立体障害ホスファイトの使用が開示されている。ホスファイトは、所望によつてこれに関して特に言及されているアミノアリール誘導体、オクチル化およびノニル化ジフェニルアミンのような任意の数の酸化防止剤と組合せることができる。

#### 本発明の概要

本発明によつて、

(a) 少なくとも1種のアラルキル-置換ジアリールアミン；および

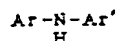
(b) 少なくとも1種の立体障害ホスファイトから成る酸化防止剤組成物の安定化量を配合することによつてポリオレフィンホモポリマー、コポリマーおよびそれらの混合物を酸化崩壊に対して安定化させる。

重量対重量に基づくアラルキル-置換ジアリールアミンと立体障害ホスファイトとの前記の組合

せは、これらの物質をいずれか単独で使用した場合より酸化腐蝕に対してポリオレフィンを有意に大きい割合で保護することが見出された。

#### 好ましい態様の説明

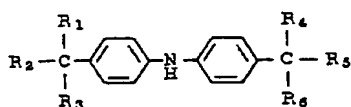
本発明の実施において有用なアラルキル-置換ジアリールアミンは、一般式



(式中、Ar および Ar' の各々は、アリール基であり、該基の少なくとも一つはアラルキル基によつて置換されている) によつて表わされる。

好ましいアラルキル-置換ジアリールアミンは U.S.P. Nos. 3,452,056 および 3,505,225 に開示されている、なお、これらの開示は本明細書の参考になる。好ましいアラルキル-置換ジアリールアミンは次の一般式によつて表わされる：

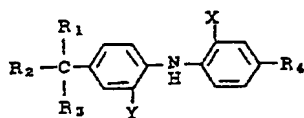
(I)



-ジメチルベンジル、 $\alpha$ -メチルベンジル、塩素、臭素、カルボキシルおよび金属が亜鉛、カドミウム、ニッケル、鉛、錫、マグネシウムまたは銅であるカルボン酸の金属塩から成る群から選ばれる基であり；そして

Y は、水素、メチル、エチル、炭素原子 3~10 個を含有する sec-アルキル、塩素および臭素から成る群から選ばれる基である)。

(II)



(式中、R1 は、フェニルまたは p-トリル基であり；

R2 および R3 は、メチル、フェニルおよび p-トリル基から選ばれ；

R4 は、水素、炭素原子 1~10 個を

(式中、R1 はフェニルまたは p-トリル基であり；

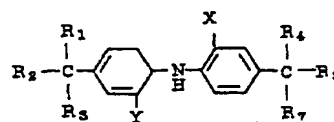
R2 および R3 はメチル、フェニルおよび p-トリル基であり；

R4 は、メチル、フェニル、p-トリルおよびネオペンチル基から選ばれ；

R5 は、メチル、フェニル、p-トリルおよび 2-フェニルイソブチル基から選ばれ；そして、

R6 はメチル基である)。

(III)



(式中、R1~R5 は、式 I に示した基から選ばれ、そして、

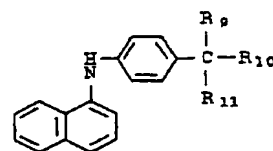
R7 は、メチル、フェニルまたは p-トリル基から選ばれ；

X は、メチル、エチル、炭素原子 3~10 個を含有する sec-アルキル、 $\alpha$ ,  $\alpha$

含有する第一、第二および第三アルキルおよび炭素原子 1~10 個を含有し、直鎖または分枝でもよいアルコキシから成る群から選ばれる基であり；そして、

X および Y は、水素、メチル、エチル、炭素原子 3~10 個を含有する sec-アルキル、塩素および臭素から成る群から選ばれる基である)。

(IV)

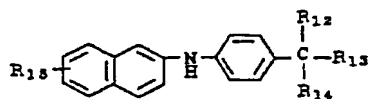


(式中、R9 は、フェニルまたは p-トリル基であり；

R10 は、メチル、フェニル、p-トリルおよび 2-フェニルイソブチル基から選ばれ；そして、

R<sub>11</sub> は、メチル、フェニルおよび p-トリル基から選ばれる)。

(3)



(式中、R<sub>12</sub> は、フェニルまたは p-トリル基であり；

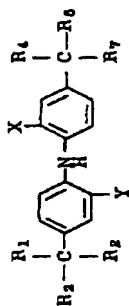
R<sub>13</sub> は、メチル、フェニルおよび p-トリル基から選ばれる；

R<sub>14</sub> は、メチル、フェニル、p-トリルおよび 2-フェニルイソブチル基から選ばれる；そして、

R<sub>15</sub> は、水素、α, α-ジメチルベンジル、α-メチルベンジル、トリフェニルメチルおよび α, α, p-トリメチルベンジルから成る群から選ばれる基である)。

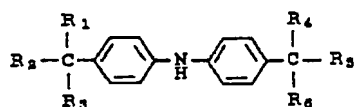
本発明において有用な典型的薬剤は次のようなものである：

TYPE III



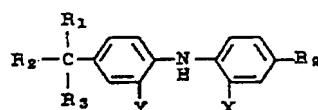
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	X	Y
フェニル	メチル	メチル	フェニル	メチル	メチル	メチル	α, α-ジメチル-ベンジル	水素
フェニル	メチル	メチル	フェニル	メチル	メチル	メチル	プロモ	プロモ
フェニル	メチル	メチル	フェニル	メチル	メチル	メチル	カルボキシル	水素
フェニル	メチル	メチル	フェニル	メチル	メチル	メチル	カルボキシメチル	水素
フェニル	メチル	メチル	フェニル	メチル	メチル	メチル	メチル	水素
フェニル	メチル	メチル	フェニル	メチル	メチル	メチル	メチル	水素
フェニル	メチル	メチル	フェニル	メチル	メチル	メチル	メチル	水素
フェニル	メチル	メチル	フェニル	メチル	メチル	メチル	メチル	水素
フェニル	メチル	メチル	フェニル	メチル	メチル	メチル	メチル	水素
フェニル	メチル	メチル	フェニル	メチル	メチル	メチル	メチル	水素

TYPE I



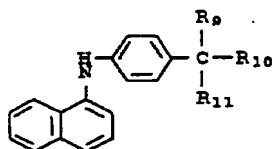
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>
フェニル	メチル	メチル	フェニル	メチル	メチル
フェニル	フェニル	メチル	フェニル	フェニル	メチル
フェニル	フェニル	フェニル	ネオペンチル	メチル	メチル
p-トリル	メチル	メチル	p-トリル	メチル	メチル

TYPE II



R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	X	Y
フェニル	メチル	メチル	イソプロピル	水素	水素
フェニル	メチル	メチル	水素	2-オクチル	水素
フェニル	フェニル	フェニル	水素	2-ヘキシル	水素

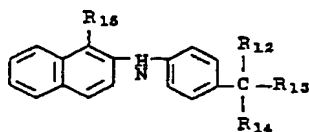
TYPE IV



(式中、R<sub>9</sub> はフェニルであり、R<sub>10</sub> および R<sub>11</sub> はメチルである)。

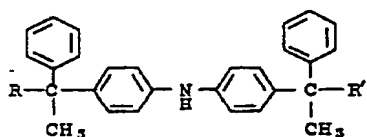


TYPE V



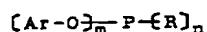
R <sub>12</sub>	R <sub>13</sub>	R <sub>14</sub>	R <sub>15</sub>
フェニル	メチル	メチル	水素
フェニル	メチル	メチル	α,α-ジメチルベンジル

上記の好ましいアラルキル-置換ジアリールアミンのうちで、式

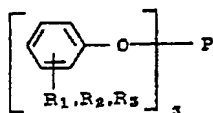


(式中、RおよびR'がメチルまたはフェニルである)の置換ジフェニルアミンが特に好ましい。RおよびR'がメチルである化合物は、4,4'-ビス-(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミ

ールまたはアラルキルであり、pは1または2でありqは1または2であり、p+qの合計は3である)のホスファイトである。さらに特別には本発明において使用し、全般的に顕著な結果が得られる立体障害ホスファイトには、一般式



(式中、Arは少なくとも2個の核炭素原子に置換基を有するアリール基であり、mは1~3であり、nは0、1または2であり、m+nの合計は3であり、そして、RはPの原子価状態を満足させる当業界で認識されている置換基である)のアリール置換ホスファイトが含まれる。好ましいアリールホスファイトは、一般式



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>の各々は、水素またはアルキルである)のフェニルホスファイトであ

ンであり、RおよびR'がフェニルである化合物は4,4'-ビス-(α-メチルベンズヒドリル)ジフェニルアミンである。

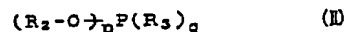
前記のアラルキル-置換ジアリールアミンとの組合せで使用できる立体障害ホスファイトには、酸化防止剤/安定剤として従来使用されてきた任意の立体障害ホスファイトが本質的に含まれる。かような化合物の代表は、U.S.P.

Nos. 4,195,016; 4,233,208;

4,290,941; および4,351,759に開示されており、これらの特許の開示は本明細書の参考になる。本発明において使用して全般的に良好結果が得られる立体障害ホスファイトは特に、一般式



(式中、R<sub>1</sub>はアルキル、アリールまたはアラルキル基である)、または



(式中、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は、独立に、アルキル、ア

ル。本発明において使用できる好ましいトリス-アルキルフェニルホスファイトの中で全般的に良好結果が得られるものは、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(NAUGARD 524、Uniroyal Chemical社)、トリス(モノ-およびジフェニル混合フェニル)ホスファイト

(POLYGOARD、Uniroyal Chemical社)およびトリス(モノニルフェニル)ホスファイト

(NAUGARD P、Uniroyal Chemical社)である。

他の好ましいホスファイトには、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(ULTRANOX 626、Borg Warner社)およびジステアリール-ペンタエリスリトールジホスファイト(WESTON 618、Borg Warner社)が含まれる。これに加えて、テトラキス[2,4-ジ-tert-ブチルフェニル(4,4'-ジフェニレン-ジホスホナイト)](P-EPO、Sandoz社)も前記のアラルキル-置換ジアリールアミンとの相乗的組合せにおいて好結果で使用できる。

前記のアラルキル-置換ジアリールアミンおよ

び立体障害ホスファイトの混合物を使用して酸化崩壊に対して安定化されるポリオレフィン、所望により架橋されていてもよいポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリメチルブテン-1、ポリメチルペンテン-1、ポリブテン-1、ポリイソプレン、ポリブタジエン、ポリスチレンなどのようなモノ-およびジ-エチレン状不飽和炭化水素モノマーから誘導されるホモポリマー；エチレン-プロピレンコポリマー、プロピレン-ブテン-1コポリマー、プロピレン-イソブチレンコポリマー、スチレン-ブタジエンコポリマーのような前記のモノマー1種またはそれ以上から誘導されるコポリマーおよびエチレンおよびプロピレンとヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、またはエチリデンノルボルネンのようなジエンとのターポリマー；および前記のホモポリマーおよび（または）ポリプロピレンとポリエチレン、ポリプロピレンとポリブテン-1およびポリプロピレンとポリイソブチレンとのコポリマーの混合物が含まれる。ポリオレフィンホモポリマー、

コポリマーおよびそれらの混合物には、少量、すなわち、約50重量%未満、好ましくは約20重量%未満の、例えばポリビニルヘライド、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリレートなどのように前記したポリマー以外の、1種またはそれ以上の相溶性または相溶性化したポリマーを組合せることができる。

前記のポリオレフィン中に配合されるアラルキル-置換ジアリールアミンと立体障害ホスファイトとの合計重量は、最小量でも酸化崩壊に対して有意な程度の安定性を付与するのに要する量であろう。一般にかような量は、ポリオレフィンホモポリマー、コポリマーまたはポリオレフィン混合物の約0.01～約5.0、好ましくは約0.5～約1重量%と変化しうる。

約5重量%を超える酸化防止剤の合計重量も使用できるが、かような量はポリオレフィン基体の物理的並びに機械的性質に有害な影響を及ぼすおそれがあるから、通常は避けるべきである。

アラルキル-置換ジアリールアミンと立体障害

ホスファイトとの相対的割合は、広く変化しうる。一般に、アラルキル-置換ジアリールアミン：立体障害ホスファイトの比は、約20：1～約1：20、好ましくは約10：1～約1：10と変化しうるが、これらの範囲より幾分低いまたは高い比も有利な結果で使用できる。

アラルキル-置換ジアリールアミンおよび立体障害ホスファイトのポリオレフィン中への配合に使用する方法は必須事項ではなく、本明細書の参考にした前記の米国特許に記載の任意の方法が実施に使用できる。例えば、これらの物質は、プレミックスとしてポリオレフィンに配合できる、またはこれら物質は別個に維持し、ポリオレフィンに同時または逐次に添加し、次いで、混練、押出混合または他の機械的方法によつてポリマー全体に均質に分布させることができる。アラルキル-置換ジアリールアミン成分または立体障害ホスファイト成分のいずれかまたは両者を、予備濃厚物または好適な溶剤または共-溶剤中のようなキャリアー方式によつてポリオレフィンに添加できる。

一般的実施方法に従つて、酸化防止剤をポリオレフィンへ添加する前、その間および（または）添加後に他の添加剤をポリオレフィン中へ添加できる。かような添加剤には、慣用量で存在する他の安定剤、着色剤、強化材、充填剤、静電気防止剤、潤滑剤、可塑剤などが含まれる。

酸化崩壊に対してポリオレフィンの増加された程度の保護を達成するために、アラルキル-置換ジアリールアミンと立体障害ホスファイトと共に本発明において使用できる所望の酸化防止剤としては立体障害フェノールが好ましい。かような化合物の代表は、U.S.P. Nos. 3,304,283；3,432,578；3,886,114；3,979,180；4,002,230；4,290,941；4,341,677；4,420,579；4,440,671；および4,497,931に開示されている化合物であり、これらの特許の開示は本明細書の参考になる。さらに特別には、本発明に良好結果で使用できる立体障害フェノールには、2,4-ジメチル-6-オクチルフェノール；2,6-ジ-*tert*-ブ

チル-4-メチルフエノール(すなわち、フタル化ヒドロキシトルエン); 2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-エチルフエノール; 2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-*n*-ブチルフエノール; 2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフエノール); 2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-*tert*-ブチルフエノール); 2, 4-ジメチル-6-*tert*-ブチルフエノール; 4-ヒドロキシメチル-2, 6-ジ-*tert*-ブチルフエノール; *n*-オクタデシル- $\beta$ -(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート; 2, 6-ジオクタデシル-4-メチルフエノール; 2, 4, 6-トリメチルフエノール; 2, 4, 6-トリイソプロピルフエノール; 2, 4, 6-トリ-*tert*-ブチルフエノール; 2-*tert*-ブチル-4, 6-ジメチルフエノール; 2, 6-メチル-4-ジドデシルフェノール; オクタデシル-3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナメート (NAUGARD 76, Uniroyal Chemical; IRGANOX 1076, Ciba-Geigy); テトラキス[メチレン(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナ

メート)]メタン (NAUGARD 10, Uniroyal Chemical; IRGANOX 1010, Ciba-Geigy); 2, 2'-オキサミドビス-[エチル-3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート (NAUGARD XL-1, Uniroyal Chemical); 1, 3, 5-トリス(4-*tert*-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)-8-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)トリオン (CYANOX 1790, American Cyanamid Co.); 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン (ETHANOX 330, Ethyl Corp.); およびトリス(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート (GOODRITE 3114, B.F. Goodrich); 4, 4'-デオビス(6-*tert*-ブチル-*m*-クレゾール)、トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*tert*-ブチルフエノール)ブタン、1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオ

ンと3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロ桂皮酸とのトリエステル; ビス(3, 3-ビス(4-ヒドロキシ-3-*tert*-ブチルフエニル)ブタン酸)グリコールエステルが含まれる。

一般に、存在する場合のこれらのフェノール酸化防止剤は、アラルキル-置換ジアリールアミン酸化防止剤の部分の当量の代り、例えば前記酸化防止剤の約50重量%までを使用できる。

#### 実施例1~12

酸掃去剤として0.1重量%のステアリン酸カルシウムを含有するポリプロピレンホモポリマー (PRO-FAX 6501, Her Cules, Inc.)に次の量 (wt. %)の酸化防止剤を配合した:

実施例	アラルキル-置換ジアリールアミン	立体障害ホスファイト	立体障害フェノール
	NAUGARD 445 <sup>1</sup>	NAUGARD 524 <sup>2</sup>	(所望により)
1	-	0.1	-
2	0.1	0.1	-
3	-	0.1	NAUGARD 76 <sup>3</sup> , 0.1
4	0.05	0.1	NAUGARD 76, 0.05
5	-	0.1	NAUGARD 10 <sup>4</sup> , 0.1
6	0.05	0.1	NAUGARD 10, 0.05
7	-	0.1	NAUGARD XL-1 <sup>5</sup> , 0.1
8	0.05	0.1	NAUGARD XL-1, 0.05
9	-	0.1	ETHYL 330 <sup>6</sup> , 0.1
10	0.05	0.1	ETHYL 330, 0.05
11	-	0.1	GOODRITE 3114 <sup>7</sup> , 0.1
12	0.05	0.1	GOODRITE 3114, 0.05

<sup>1</sup> 4,4'-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン

<sup>2</sup> トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト

<sup>3</sup> オクタデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート

<sup>4</sup> テトラキス[メチレン(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート)]メタン

<sup>5</sup> オキサミドビス-(エチル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート

<sup>6</sup> 1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン

<sup>7</sup> トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート

前記の酸化防止剤/酸化防止剤組成物を、2組の条件下の押出機操作で樹脂中に配合した：第1押出物は193℃および25 RPMで得た。そして第2～第5押出物は250℃および50 RPMで得た。

ポリプロピレン試料の溶融安定性(ASTM D 1238、条件Dにより230℃および2.16 kgで測定した溶融流量)および色の安定度(65ミルブラック上で行ったHunter b Colorとして測定した)に及ぼす前記の酸化防止剤/酸化防止剤組成物の影響を次のように下記に示す：

実施例	押出物の溶融流量 〔単位〕：			押出物の Hunter b Color：		
	1st	3rd	5th	1st	3rd	5th
1	1.6	8.4	54.3	2.1	2.6	3.2
2	1.1	1.5	2.3	1.7	3.3	4.3
3	1.2	1.9	3.0	2.2	3.6	4.6
4	1.1	1.4	2.4	1.9	3.6	4.8
5	1.2	1.5	2.7	2.2	3.2	4.6
6	1.2	1.4	2.0	1.6	3.3	4.6
7	1.1	2.7	4.8	2.3	3.4	6.4
8	1.0	1.4	1.9	1.8	5.2	10.5
9	1.1	1.6	2.5	1.9	3.2	4.3
10	0.9	1.4	2.2	1.8	3.3	4.8
11	1.3	2.0	2.7	2.0	3.3	4.6
12	1.1	1.5	2.6	1.9	4.1	6.0

これらのデータに示されるように(実施例2)、アラルキル-置換ジアリールアミン(NAUGARD 445)と立体障害ホスファイト(NAUGARD 524)との組合せは、ホスファイトのみを含む基材ポリプロピレン(実施例1)に比較して低溶融流量によつて証明されるように安定化に効

的の改善が得られた。残余の例（実施例3～12）の各々においては、アラルキル-置換ジブチールアミン、立体障害ホスファイトおよび所望成分の立体障害フェノールの組合せ（実施例4、6、8、10および12）は、立体障害ホスファイトと立体障害フェノールとの組合せ（実施例3、5、7、9および11）にまさる溶融流量のかなりの、但し、有意の減少が得られた。偶然の発見であるが比較的価格の高い立体障害フェノール酸化防止剤化合物の一部を本発明のアミン酸化防止剤によつて置換することによつてポリマー系の溶融安定性の同等または向上が得られる。

色の安定度に関しては、これらのデータでは本発明のアミンと本発明のホスファイトとの組合せは、立体障害フェノール酸化防止剤/ホスファイト酸化防止剤組合せまたはアミン/立体障害フェノール/ホスファイト酸化防止剤組合せより良好または同等の色の安定度が得られる。大部分の例において、本発明の三成分酸化防止剤混合物は、実施例7と8および実施例11と12を除いては

立体障害フェノール/ホスファイト酸化防止剤組合せと同等または良好な色の安定度が得られた。

代理人 浅 村 皓

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Publication number: **0 274 200 B1**

(12)

## EUROPEAN PATENT SPECIFICATION

- (48) Date of publication of patent specification: **02.02.94** (51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C08K 5/00, C08L 23/02,**  
**/(C08K5/00,5:18,5:52)**  
 (21) Application number: **87310151.3**  
 (22) Date of filing: **18.11.87**

- (54) **Polyolefins stabilized against oxidative degradation with mixtures of aralkyl-substituted diarylamines and sterically hindered phosphites.**

- (30) Priority: **11.12.86 US 941657**  
 (43) Date of publication of application:  
**13.07.88 Bulletin 88/28**  
 (45) Publication of the grant of the patent:  
**02.02.94 Bulletin 94/05**  
 (94) Designated Contracting States:  
**AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE**  
 (56) References cited:  
**US-A- 4 290 941**  
**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 8, no.**  
**212 (C-244)[1649], 27 September 1984&NUM;**

- (73) Proprietor: **UNIROYAL CHEMICAL COMPANY, Inc.**  
**World Headquarters**  
**Middlebury Connecticut 06749(US)**  
 (72) Inventor: **Chucta, Thomas Max**  
**151 Andrew Avenue,**  
**Apt. 148**  
**Naugatuck, CT 06770(US)**  
 (74) Representative: **Browne, Robin Forsythe, Dr.**  
**et al**  
**Urquhart-Dykes & Lord**  
**Tower House**  
**Merrion Way**  
**Leeds LS2 8PA West Yorkshire (GB)**

Note: Within nine months from the publication of the mention of the grant of the European patent, any person may give notice to the European Patent Office of opposition to the European patent granted. Notice of opposition shall be filed in a written reasoned statement. It shall not be deemed to have been filed until the opposition fee has been paid (Art. 99(1) European patent convention).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**Description****BACKGROUND OF THE INVENTION**

5 This invention relates to polyolefin homopolymers, copolymers and their blends stabilized against oxidative degradation with a combination of at least one aralkyl-diarylamine and at least one sterically hindered phosphite.

Aralkyl-substituted diarylamines such as 4,4'-bis(alpha,alpha-dimethylbenzyl)diphenylamine (NAUGARD 445, Uniroyal Chemical) and their use as antioxidants for a variety of polymeric materials are known from  
10 U.S. Patent Nos. 3,452,956 and 3,505,225.

Sterically hindered phosphites constitute another known class of antioxidant materials. Antioxidant compositions containing both an amine component and a sterically hindered phosphite component, with and without other ingredients, are also known.

Thus, U.S. Patent No. 3,377,315 describes stabilizers for natural and synthetic polymers such as the  
15 polyolefins based on acylaminodiphenylamines in optional combination with phosphite esters such as tris-nonylphenyl phosphite, phenyl dioctyl phosphite and trilauryl trithiophosphite.

U.S. Patent No. 3,655,559 discloses stabilizers for synthetic lubricants based on alkylated diphenylamines and, optionally, any one of numerous other kinds of antioxidants, alkyl, aryl or alkaryl phosphites amongst them.

20 U.S. Patent No. 3,886,114 discloses the combination of a phosphite and either a phenol or an amine as an antioxidant for natural rubber.

U.S. Patent Nos. 4,195,016; 4,233,208; 4,290,941; and 4,351,759 each disclose the use of sterically hindered phosphites to stabilize organic material, including polyolefins such as polypropylene, against thermal, oxidative and ultraviolet light degradation. The phosphites may optionally be combined with any  
25 one of several other kinds of antioxidants such as aminoaryl derivatives, octylated and nonylated diphenylamine being specifically mentioned in this regard.

**SUMMARY OF THE INVENTION**

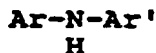
30 In accordance with the present invention, polyolefin homopolymers, copolymers and blends thereof are stabilized against oxidative degradation by the incorporation therein of a stabilizing amount of an antioxidant composition which comprises:

- a) at least one aralkyl-substituted diarylamine; and,
- b) at least one sterically hindered phosphite.

35 On a weight-for-weight basis, the foregoing combination of aralkyl-substituted diarylamine(s) and hindered phosphite(s) has been found to impart a significantly greater degree of protection to polyolefins against oxidative degradation than either of these materials employed separately.

**DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS**

40 The aralkyl-substituted diarylamines which are useful in the practice of this invention can be represented by the general formula

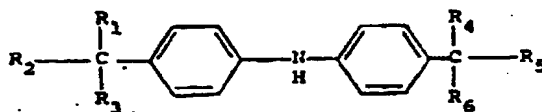


wherein Ar and Ar' each is an aryl radical, at least one of said radicals being substituted with an aralkyl radical.

50 Preferred aralkyl-substituted diarylamines are those disclosed in U.S. Patent Nos. 3,452,056 and 3,505,225. The preferred aralkyl-substituted diarylamines can be represented by the following general formulas:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

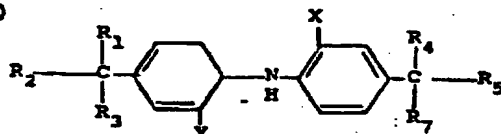
(I)



where

R<sub>1</sub> is a phenyl or p-tolyl radical;R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> are selected from methyl, phenyl and p-tolyl radicals;R<sub>4</sub> is selected from methyl, phenyl, p-tolyl and neopentyl radicals;R<sub>5</sub> is selected from methyl, phenyl, p-tolyl and 2-phenylisobutyl radicals; and,R<sub>6</sub> is a methyl radical.

(II)



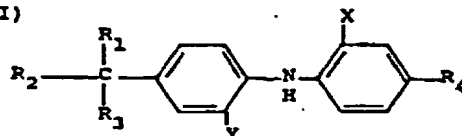
where

R<sub>1</sub> through R<sub>5</sub> are selected from the radicals shown in Formula I and R<sub>7</sub> is selected from methyl, phenyl or p-tolyl radicals;

X is selected from the group consisting of the radicals methyl, ethyl, a sec-alkyl containing from three to ten carbon atoms, alpha,alpha-dimethylbenzyl, alpha-methylbenzyl, chlorine, bromine, carboxyl, and metal salts of the carboxylic acids where the metal is zinc, cadmium, nickel, lead, tin, magnesium, or copper; and,

Y is selected from the group consisting of the radicals hydrogen, methyl, ethyl, a sec-alkyl containing from three to ten carbon atoms, chlorine and bromine.

(III)

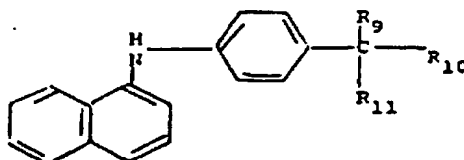


where

R<sub>1</sub> is a phenyl or p-tolyl radical;R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> are selected from methyl, phenyl and p-tolyl radicals;R<sub>4</sub> is selected from the group consisting of the radicals hydrogen, a primary, secondary and tertiary alkyl containing from one to ten carbon atoms and alkoxy containing from one to ten carbon atoms which may be straight chain or branched; and,

X and Y are selected from the group consisting of the radicals hydrogen, methyl, ethyl, sec-alkyl containing from three to ten carbon atoms, chlorine and bromine.

(IV)



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

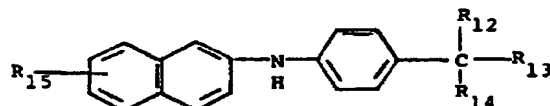
where

$R_9$  is a phenyl or p-tolyl radical;

$R_{10}$  is selected from methyl, phenyl p-tolyl and 2-phenyl isobutyl radicals; and,

$R_{11}$  is selected from methyl, phenyl and p-tolyl radicals.

(V)



where

$R_{12}$  is a phenyl or p-tolyl radical;

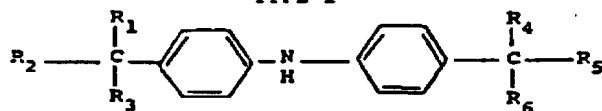
$R_{13}$  is selected from methyl, phenyl and p-tolyl radicals;

$R_{14}$  is selected from methyl, phenyl, p-tolyl and 2-phenylisobutyl radicals; and,

$R_{15}$  is selected from the group consisting of the radicals hydrogen alpha,alpha-dimethylbenzyl, alpha-methylbenzyl, triphenylmethyl and alpha,alpha,p-trimethylbenzyl.

Typical chemicals useful in the invention are as follows:

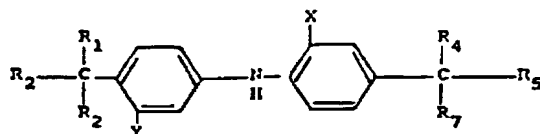
TYPE I



$R_1$	$R_2$	$R_3$	$R_4$	$R_5$	$R_6$
Phenyl	Methyl	Methyl	Phenyl	Methyl	Methyl
Phenyl	Phenyl	Methyl	Phenyl	Phenyl	Methyl
Phenyl	Phenyl	Phenyl	Neopentyl	Methyl	Methyl
p-Tolyl	Methyl	Methyl	p-Tolyl	Methyl	Methyl

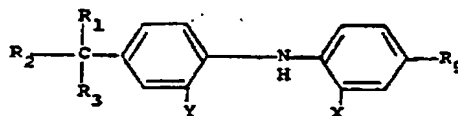
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

TYPE II



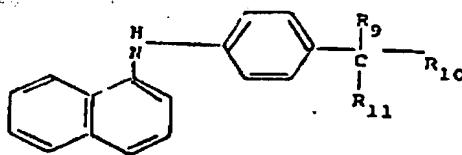
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>7</sub>	X	Y
Phenyl	Methyl	Methyl	Phenyl	Methyl	Methyl	Alpha, alpha-dimethyl-benzyl	Hydrogen
Phenyl	Methyl	Methyl	Phenyl	Methyl	Methyl	Bromo	Bromo
Phenyl	Methyl	Methyl	Phenyl	Methyl	Methyl	Carboxyl	Hydrogen
Phenyl	Methyl	Methyl	Phenyl	Methyl	Methyl	Nickel carboxylate	Hydrogen
Phenyl	Methyl	Methyl	Phenyl	Methyl	Methyl	2-Butyl	Hydrogen
Phenyl	Methyl	Methyl	Phenyl	Methyl	Methyl	2-Octyl	Hydrogen
Phenyl	Phenyl	Phenyl	Phenyl	Phenyl	Phenyl	2-Hexyl	Hydrogen

TYPE III



R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>9</sub>	X	Y
Phenyl	Methyl	Methyl	Isopropoxy	Hydrogen	Hydrogen
Phenyl	Methyl	Methyl	Hydrogen	2-Octyl	Hydrogen
Phenyl	Phenyl	Phenyl	Hydrogen	2-Hexyl	Hydrogen

TYPE IV

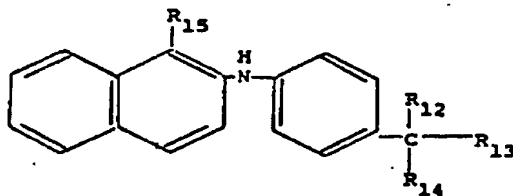


**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



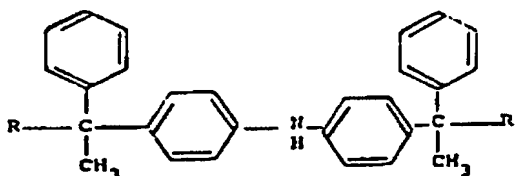
R<sub>9</sub> is phenyl and R<sub>10</sub> and R<sub>11</sub> are methyl.

TYPE V



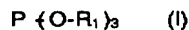
R <sub>12</sub>	R <sub>13</sub>	R <sub>14</sub>	R <sub>15</sub>
Phenyl	Methyl	Methyl	Hydrogen
Phenyl	Methyl	Methyl	Alpha, alpha-dimethylbenzyl

Of the foregoing preferred aralkyl-substituted diarylamines, the substituted diphenylamines of the formula



where R and R' are methyl or phenyl are especially preferred. The compound wherein R and R' are methyl is 4,4'-bis-(alpha,alpha-dimethylbenzyl)diphenylamine and the compound in which R and R' are phenyl is 4,4'-bis-(alpha-methylbenzhydryl)diphenylamine.

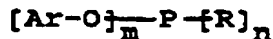
Sterically hindered phosphites which can be used in combination with the foregoing aralkyl-substituted diarylamines include essentially any of the sterically hindered phosphites heretofore employed as antioxidants/stabilizers. Representative of such compounds are those disclosed in U.S. Patent Nos. 4,195,016; 4,233,208; 4,290,941; and 4,351,759. Specifically, sterically hindered phosphites which can be used herein with generally good results include phosphites of the general formula:



wherein R<sub>1</sub> is an alkyl, aryl or aralkyl radical, or

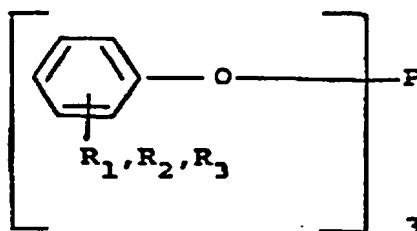


wherein R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> independently are alkyl, aryl or aralkyl, p is 1 or 2 and q is 1 or 2, the sum of p and q being 3. More specifically, sterically hindered phosphites which can be used herein with generally outstanding results include arylphosphites of the general formula



wherein Ar is an aryl radical possessing substitution on at least two nuclear carbon atoms, m is 1 to 3, n is 0, 1 or 2, the sum of m and n being 3 and R is an art-recognized substituent satisfying the trivalent state of P. The preferred arylphosphites are the phenyl phosphites of the general formula

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



wherein  $R_1$ ,  $R_2$  and  $R_3$  are each hydrogen or alkyl. Among the preferred tris-alkylphenyl phosphites which can be used herein with generally good results are tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite (NAUGARD 524, Uniroyal Chemical), tris (mixed mono and dinonyl phenyl)phosphite (POLYGARD, Uniroyal Chemical, and tris(monononyl phenyl)phosphite (NAUGARD P, Uniroyal Chemical). Other preferred phosphites include bis-(2,4-di-*t*-butyl phenyl) pentaerythritol diphosphite (ULTRANOX 626, Borg Warner) and distearyl-pentaerythritol diphosphite (WESTON 618, Borg Warner). In addition, tetrakis [2,4-di-tert-butyl phenyl (4,4'-biphenylene-diphosphonite)] (P-EPQ, Sandoz) can also be used in synergistic combination with the foregoing aralkyl-substituted diarylamines with excellent results.

The polyolefins which are stabilized against oxidative degradation employing mixtures of the foregoing aralkyl-substituted diarylamines and sterically hindered phosphites include homopolymers derived from mono- and di-ethylenically unsaturated hydrocarbon monomers such as polyethylene, which can optionally be crosslinked, polypropylene, polyisobutylene, polymethylbutene-1, polymethylpentene-1, polybutene-1, poly-isoprene, polybutadiene, polystyrene, polyisobutylene, and the like; copolymers derived from two or more of such monomers such as ethylene-propylene copolymers, propylene-butene-1 copolymers, propylene-isobutylene copolymers, styrene-butadiene copolymers and terpolymers of ethylene and propylene with a diene, such as, for example, hexadiene, dicyclopentadiene or ethylenenorbornene; and, blends of the foregoing homopolymers and/or copolymers such as those of polypropylene and polyethylene, polypropylene and polybutene-1 and polypropylene and polyisobutylene. The polyolefin homopolymers, copolymers and blends thereof can be combined with minor amounts by weight, i.e., less than about 50 weight percent and preferably less than about 20 weight percent, of one or more compatible or compatibilized polymers other than those mentioned, e.g., polyvinylhalides, chlorinated polyolefins, polyesters, polyamides and polyacrylates.

The combined amounts of aralkyl-substituted diarylamine(s) and sterically hindered phosphite(s) incorporated into the foregoing polyolefins will, at a minimum, be that required to impart a significant level of stability against oxidative degradation. In general, such amounts can vary from about 0.01 to about 5.0, and preferably from about 0.5 to about 1, weight percent of polyolefin homopolymer, copolymer or polyolefin blend. Although combined amounts of the antioxidants in excess of about 5 weight percent can be employed, such amounts might have a deleterious effect on the physical and mechanical properties of the polyolefin substrate in which case they should ordinarily be avoided.

The relative proportions of aralkyl-substituted diarylamine(s) to sterically hindered phosphite(s) can vary widely. In general, the ratios of aralkyl-substituted diarylamine(s) to sterically hindered phosphite(s) can vary from about 20:1 to about 1:20 and preferably from about 10:1 to about 1:10 although ratios somewhat above and below the broader of these ranges can also be used with advantageous results.

The procedure employed to incorporate the aralkyl-substituted diarylamine(s) and the sterically hindered phosphite(s) into the polyolefin is not critical and can, in fact, be any of those procedures disclosed in the prior U.S. patents incorporated by reference herein. For example, these materials can be introduced into the polyolefin as a premix or they can be maintained separately and added to the polyolefin simultaneously or sequentially and then homogeneously distributed throughout the polymer by milling, extrusion blending or some other mechanical working procedure. Either the aralkyl-substituted diarylamine component(s), the sterically hindered phosphite component(s) or both can be added to the polyolefin by way of a preconcentrate or in a carrier system, e.g., in a suitable solvent or co-solvent.

Following common practice, other additives can be introduced into the polyolefin prior to, during and/or following addition of the antioxidants. Such additives include other stabilizers, colorants, reinforcements, fillers, antistatic agents, lubricants, plasticizers, and the like, present in the customary amounts.

With regard to optional antioxidants which can be used herein together with the aralkyl-substituted diarylamine antioxidant(s) and sterically hindered phosphite antioxidant(s) to achieve an enhanced level of

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

protection of polyolefins against oxidative degradation, the sterically hindered phenols are preferred. Representative of such compounds are those disclosed in U.S. Patent Nos. 3,304,283; 3,432,578; 3,886,114; 3,979,180; 4,002,230; 4,290,941; 4,341,677; 4,420,579; 4,440,671; and 4,497,931. More specifically, sterically hindered phenols which can be used herein with generally good results include

- 5 2,4-dimethyl-6-octyl phenol; 2,6-di-tert-butyl-4-methyl phenol (i.e., butylated hydroxy toluene);  
 2,6-ditertiarybutyl-4-ethyl phenol;  
 2,6-ditertiarybutyl-4-n-butyl phenol;  
 2,2'-methylenebis(4-methyl-6-tertiarybutyl phenol);  
 2,2'-methylenebis(4-ethyl-6-tertiarybutyl-phenol);  
 10 2,4-dimethyl-6-tertiarybutyl phenol; 4-hydroxymethyl-2,6-ditertiarybutyl phenol; n-octadecyl-beta (3,5-ditertiarybutyl-4-hydroxyphenyl)propionate;  
 2,6-dioctadecyl-4-methyl phenol; 2,4,6-trimethyl phenol;  
 2,4,6-triisopropyl phenol; 2,4,6-tri-tert-butyl phenol;  
 2-tert-butyl-4,6-dimethyl phenol; 2,6-methyl-4-didodecyl phenol; octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy  
 15 hydrocinnamate (NAUGARD 76, Uniroyal Chemical; IRGANOX 1076, Ciba-Geigy); tetrakis[methylene (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate)]methane (NAUGARD 10, Uniroyal Chemical;  
 IRGANOX 1010, Ciba-Geigy); 2,2'-oxamido bis-[ethyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate (NAUGARD XL-1, Uniroyal Chemical); 1,3,5-tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-s-triazine-2,4,6-  
 20 (1H,3H,5H)trione (CYANOX 1790, American Cyanamid Co.); 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene (ETHANOX 330, Ethyl Corp.); and, tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurate (GOODRITE 3114, B.F. Goodrich); 4,4'-thiobis(6-tert-butyl-m-cresol), tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamic acid triester with 1,3,5-tris(2-hydroxyethyl)-5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)trione, bis(3,3-bis(4-hydroxy-3-tert-butylphenyl)butanoic acid)glycolester.

25 In general, these phenol antioxidants, where present, can be used to replace an equivalent weight amount of a portion of the aralkyl-substituted diarylamine antioxidant(s), e.g., up to about 50 weight percent of the latter.

#### EXAMPLES 1-12

30

The following amounts (wt. %) of antioxidants were incorporated into polypropylene homopolymer (PRO-FAX 6501, Hercules, Inc.) containing 0.1% by weight of calcium stearate as an acid scavenger:

Example	Aralkyl-substituted Diarylamine; NAUGARD 445 <sup>1</sup>	Sterically Hindered Phosphite; NAUGARD 524 <sup>2</sup>	Sterically Hindered Phenol (Optional)
1	-	0.1	-
2	0.1	0.1	-
3	-	0.1	NAUGARD 76 <sup>3</sup> , 0.1
4	0.05	0.1	NAUGARD 76, 0.05
5	-	0.1	NAUGARD 10 <sup>4</sup> , 0.1
6	0.05	0.1	NAUGARD 10, 0.05
7	-	0.1	NAUGARD XL-1 <sup>5</sup> , 0.1
8	0.05	0.1	NAUGARD XL-1, 0.05
9	-	0.1	ETHYL 330 <sup>6</sup> , 0.1
10	0.05	0.1	ETHYL 330, 0.05
11	-	0.1	GOODRITE 3114 <sup>7</sup> , 0.1
12	0.05	0.1	GOODRITE 3114, 0.05

50

<sup>1</sup> 4,4'-Bis(alpha,alpha-dimethylbenzyl)diphenylamine

<sup>2</sup> Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite

<sup>3</sup> Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy hydrocinnamate

<sup>4</sup> Tetrakis[methylene(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamate)]methane

<sup>5</sup> Oxamido bis-[ethyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate

<sup>6</sup> 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene

55

<sup>7</sup> Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurate

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

The foregoing antioxidants/antioxidant compositions were incorporated into the resin in an extruder operating under two sets of conditions: the first extrudate was obtained at 193°C and 25 RPM and the second through fifth extrudates were obtained at 250°C and 50 RPM.

The effect of the foregoing antioxidants/antioxidant compositions on the melt stability of the polypropylene samples (measured as the melt flow rate at 230°C. and 2.16 kg in accordance with ASTM D1238, Condition L) and on the color stability (measured as Hunter b Color carried out upon 65 mil plaques) are set forth below as follows:

Example	Melt Flow Rate [units]: Extrudate			Hunter b Color: Extrudate		
	1st	3rd	5th	1st	3rd	5th
1	1.6	8.4	54.3	2.1	2.6	3.2
2	1.1	1.5	2.3	1.7	3.3	4.3
3	1.2	1.9	3.0	2.2	3.6	4.6
4	1.1	1.4	2.4	1.9	3.6	4.8
5	1.2	1.5	2.7	2.2	3.2	4.6
6	1.2	1.4	2.0	1.6	3.3	4.6
7	1.1	2.7	4.8	2.3	3.4	6.4
8	1.0	1.4	1.9	1.8	5.2	10.5
9	1.1	1.6	2.5	1.9	3.2	4.3
10	0.9	1.4	2.2	1.8	3.3	4.8
11	1.3	2.0	2.7	2.0	3.3	4.6
12	1.1	1.5	2.6	1.9	4.1	6.0

As these data show (Example 2), the combination of aralkyl-substituted diarylamine (NAUGARD 445) and sterically hindered phosphite (NAUGARD 524) resulted in a dramatic improvement in stabilization as indicated by the lower melt flow rate compared to the base polypropylene (Example 1) which contained only the phosphite. In each of the remaining examples (Examples 3 to 12), modest but significant reductions in melt flow rate were obtained with combinations of aralkyl-substituted diarylamine, sterically hindered phosphite and optional sterically hindered phenol (Examples 4, 6, 8, 10 and 12) over the use of combinations of sterically hindered phosphite and sterically hindered phenol (Examples 3, 5, 7, 9 and 11). Serendipitously, a substitution by the amine antioxidants of this invention for a portion of the relatively more costly hindered phenolic antioxidant compounds provides comparable or improved melt stability to the polymer system.

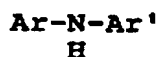
As for color stability, these data show that the combination of the amines of this invention with the phosphites of this invention gives better or comparable color stability than the hindered phenolic antioxidant/phosphite antioxidant combinations or the amine/hindered phenolic/phosphite antioxidant combinations. In most instances, the three-component antioxidant blends of this invention give comparable or better color stability than the hindered phenolic/phosphite antioxidant combinations with the exceptions of Example 7 and 8 and Example 11 and 12.

#### Claims

1. A polyolefin stabilized against oxidative degradation by the presence therein of a stabilizing amount of an antioxidant composition characterised in that the composition comprises:
  - a) at least one aralkyl-substituted diarylamine; and,
  - b) at least one sterically hindered phosphite.
2. A polyolefin according to claim 1 characterised in that the aralkyl-substituted diarylamine possesses the general formula

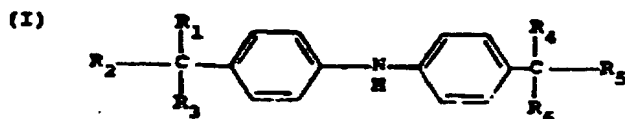
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**





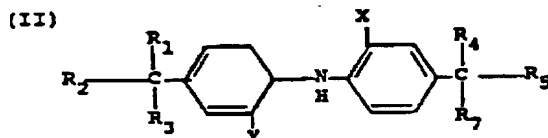
wherein Ar and Ar' each is an aryl radical, at least one of said radicals being substituted with an aralkyl radical.

3. A polyolefin according to claim 2 characterised in that the aralkyl-substituted diarylamine is selected from



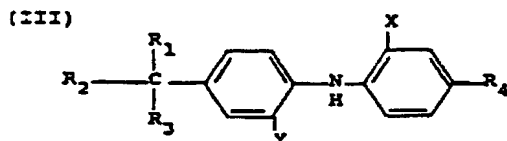
where

- R<sub>1</sub> is a phenyl or p-tolyl radical;  
 R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> are selected from methyl, phenyl and p-tolyl radicals;  
 R<sub>4</sub> is selected from methyl, phenyl, p-tolyl and neopentyl radicals;  
 R<sub>5</sub> is selected from methyl, phenyl, p-tolyl and 2-phenylisobutyl radicals; and,  
 R<sub>6</sub> is a methyl radical;



where

- R<sub>1</sub> through R<sub>6</sub> are selected from the radicals shown in Formula I and R<sub>7</sub> is selected from methyl, phenyl or p-tolyl radicals;  
 X is selected from the radicals methyl, ethyl, a sec-alkyl containing from three to ten carbon atoms, alpha,alpha-dimethylbenzyl, alpha-methylbenzyl, chlorine, bromine, carboxyl, and metal salts of the carboxylic acids where the metal is zinc, cadmium, nickel, lead, tin, magnesium, or copper; and,  
 Y is selected from the radicals hydrogen, methyl, ethyl, a sec-alkyl containing from three to ten carbon atoms, chlorine and bromine;



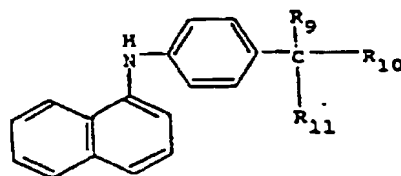
where

- R<sub>1</sub> is a phenyl or p-tolyl radical;  
 R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> are selected from methyl, phenyl and p-tolyl radicals;  
 R<sub>4</sub> is selected from the radicals hydrogen, a primary, secondary and tertiary alkyl containing from one to ten carbon atoms and alkoxyl containing from one to ten carbon atoms which may be straight chain or branched; and,  
 X and Y are selected from the radicals hydrogen, methyl, ethyl, sec-alkyl containing from three

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

to ten carbon atoms, chlorine and bromine;

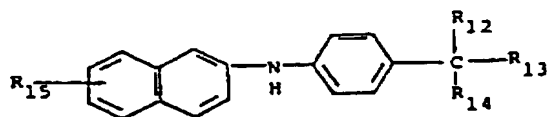
(IV)



where

- $R_9$  is a phenyl or p-tolyl radical;  
 $R_{10}$  is selected from methyl, phenyl p-tolyl and 2-phenyl isobutyl radicals; and,  
 $R_{11}$  is selected from methyl, phenyl and p-tolyl radicals, and,

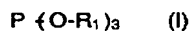
(V)



where

- $R_{12}$  is a phenyl or p-tolyl radical;  
 $R_{13}$  is selected from methyl, phenyl and p-tolyl radicals;  
 $R_{14}$  is selected from methyl, phenyl, p-tolyl and 2-phenylisobutyl radicals; and,  
 $R_{15}$  is selected from the radicals hydrogen alpha,alpha-dimethylbenzyl, alpha-methylbenzyl triphenylmethyl and alpha,alpha,p-trimethylbenzyl.

4. A polyolefin according to claim 3 characterised in that the aralkyl-substituted diarylamine is 4,4'-bis-(alpha,alpha-dimethylbenzyl)diphenylamine or 4,4'-bis-(alpha-methylbenzyl)diphenylamine.
5. A polyolefin according to any of the preceding claims characterised in that the sterically hindered phosphite is selected from phosphites of the general formula



wherein  $R_1$  is an alkyl, aryl or aralkyl radical and phosphites of the general formula



wherein  $R_2$  and  $R_3$  independently are alkyl, aryl or aralkyl, p is 1 or 2 and q is 1 or 2, the sum of p and q being 3.

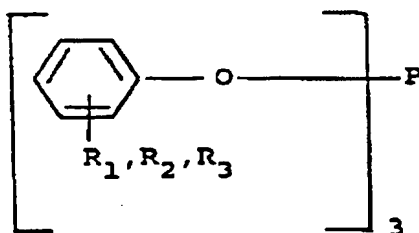
6. A polyolefin according to any of claims 1 to 4 characterised in that the sterically hindered phosphite is an arylphosphite of the general formula



wherein Ar is an aryl radical possessing substitution on at least two nuclear carbon atoms, m is 1 to 3, n is 0, 1 or 2, the sum of m and n being 3 and R is an art-recognized substituent satisfying the trivalent state of P.

7. A polyolefin according to claim 6 characterised in that the arylphosphite is a phenyl phosphite of the general formula

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



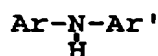
wherein  $R_1$ ,  $R_2$  and  $R_3$  are each hydrogen or alkyl.

8. A polyolefin according to claim 7 characterised in that the phenyl phosphite is tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite.
9. A polyolefin according to any of the preceding claims characterised in that it further contains a sterically hindered phenol.
10. A polyolefin according to claim 9 characterised in that the sterically hindered phenol is selected from  
 2,4-dimethyl-6-octyl phenol;  
 2,6-di-tert-butyl-4-methyl phenol; 2,6-ditertiarybutyl-4-ethyl phenol; 2,6-ditertiarybutyl-4-n-butyl phenol;  
 2,2'-methylenebis(4-methyl-6-tertiarybutyl phenol);  
 2,2'-methylenebis(4-ethyl-6-tertiarybutyl-phenol);  
 2,4-dimethyl-6-tertiarybutyl phenol; 4-hydroxymethyl-2,6-ditertiarybutyl phenol; n-octadecyl-beta (3,5-ditertiarybutyl-4-hydroxyphenyl)propionate;  
 2,6-dioctadecyl-4-methyl phenol; 2,4,6-trimethyl phenol;  
 2,4,6-triisopropyl phenol; 2,4,6-tri-tert-butyl phenol;  
 2-tert-butyl-4,6-dimethyl phenol; 2,6-methyl-4-didodecyl phenol; octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy hydrocinnamate; tetrakis[methylene (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamate)]methane; 2,2'-oxamido bis-[ethyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate;  
 1,3,5-tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-s-triazine-2,4,6-(1H,3H,5H)trione; 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene; and tris (3, 5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurate ; 4,4'-thiobis(6-t-butyl-m-cresol), tris(2-methyl-4-hydroxy-5-t-butylphenyl)butane, 3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydrocinnamic acid triester with 1,3,5-tris(2-hydroxyethyl)-5-triazine-2,4,6-(1H,3H,5H)-trione, bis(3,3-bis(4-hydroxy-3-t-butylphenyl)butanoic acid)glycolester.
11. A polyolefin according to any of the preceding claims characterised in that the polymer is a polyolefin homopolymer, polyolefin copolymer or polyolefin blend.
12. A polyolefin according to claim 11 characterised in that the polymer is polypropylene homopolymer.
13. A polyolefin according to any of the preceding claims characterised in that the phosphite is tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite; tris(mixed mono-and dinonyl phenyl)phosphite, tris(monononyl phenyl)phosphite; bis(2,4-di-tert-butyl phenyl) pentaerythritol diphosphite; or, distearyl-pentaerythritol diphosphite.

#### Patentansprüche

1. Polyolefin, das durch das Vorhandensein einer stabilisierenden Menge einer Antioxidationsmittelmischung in dem Polyolefin gegen oxidativen Abbau stabilisiert ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung
  - a) mindestens ein Aralkyl-substituiertes Diarylamin und
  - b) mindestens ein sterisch gehindertes Phosphit enthält.
2. Polyolefin nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Aralkyl-substituierte Diarylamin die allgemeine Formel

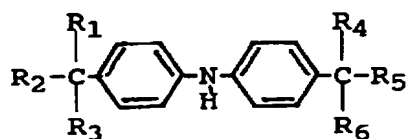
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



5 besitzt, worin Ar und Ar' jeweils einen Arylrest bedeuten, wobei mindestens einer der erwähnten Reste mit einem Aralkylrest substituiert ist.

3. Polyolefin nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Aralkyl-substituierte Diarylamin aus

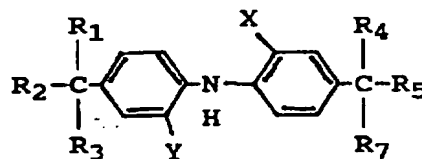
(I)



worin

R<sub>1</sub> ein Phenyl- oder p-Tolylrest ist;  
 20 R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> aus dem Methyl-, Phenyl- und p-Tolylrest ausgewählt sind;  
 R<sub>4</sub> aus dem Methyl-, Phenyl-, p-Tolyl- und Neopentylrest ausgewählt ist;  
 R<sub>5</sub> aus dem Methyl-, Phenyl-, p-Tolyl- und 2-Phenylisobutylrest ausgewählt ist und  
 R<sub>6</sub> ein Methylrest ist;

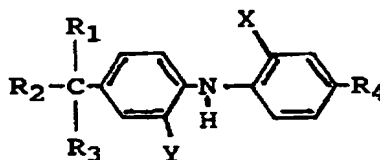
(II)



worin

R<sub>1</sub> bis R<sub>5</sub> aus den in Formel I gezeigten Resten ausgewählt sind und  
 35 R<sub>7</sub> aus dem Methyl-, Phenyl- oder p-Tolylrest ausgewählt ist;  
 X aus den Resten Methyl, Ethyl, sek.-Alkyl, das drei bis zehn Kohlenstoffatome enthält, alpha,alpha-Dimethylbenzyl, alpha-Methylbenzyl, Chlor, Brom, Carboxyl und Metallsalze der Carbonsäuren, wo das Metall Zink, Cadmium, Nickel, Blei, Zinn, Magnesium oder Kupfer ist, ausgewählt ist; und  
 40 Y aus den Resten Wasserstoff, Methyl, Ethyl, sek.-Alkyl, das drei bis zehn Kohlenstoffatome enthält, Chlor und Brom ausgewählt ist;

(III)



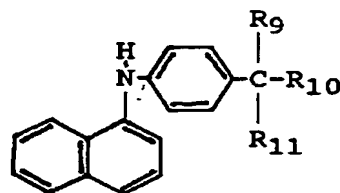
worin

R<sub>1</sub> ein Phenyl- oder p-Tolylrest ist;  
 R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> aus dem Methyl-, Phenyl- und p-Tolylrest ausgewählt sind;  
 55 R<sub>4</sub> aus den Resten Wasserstoff, primäres, sekundäres und tertiäres Alkyl, das ein bis zehn Kohlenstoffatome enthält, und Alkoxyl, das ein bis zehn Kohlenstoffatome enthält und geradkettig oder verzweigt sein kann, ausgewählt ist; und  
 X und Y aus den Resten Wasserstoff, Methyl, Ethyl, sek.-Alkyl, das drei bis zehn Kohlenstoffatome enthält, Chlor und Brom ausgewählt sind;

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



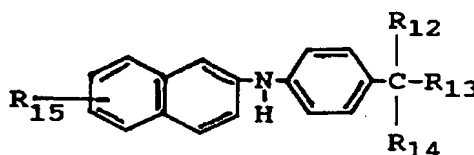
(IV)



worin

- $R_9$  ein Phenyl- oder p-Tolylrest ist;  
 $R_{10}$  aus dem Methyl-, Phenyl-, p-Tolyl- und 2-Phenylisobutylrest ausgewählt ist und  
 $R_{11}$  aus dem Methyl-, Phenyl- und p-Tolylrest ausgewählt ist, und

(V)



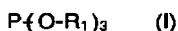
worin

- $R_{12}$  ein Phenyl- oder p-Tolylrest ist;  
 $R_{13}$  aus dem Methyl-, Phenyl- und p-Tolylrest ausgewählt ist;  
 $R_{14}$  aus dem Methyl-, Phenyl-, p-Tolyl- und 2-Phenylisobutylrest ausgewählt ist und  
 $R_{15}$  aus den Resten Wasserstoff, alpha,alpha-Dimethylbenzyl, alpha-Methylbenzyl, Triphenylmethyl und alpha,alpha-p-Trimethylbenzyl ausgewählt ist,

ausgewählt ist.

4. Polyolefin nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Aralkyl-substituierte Diarylamin 4,4'-Bis(alpha,alpha-dimethylbenzyl)diphenylamin oder 4,4'-Bis(alpha-methylbenzyl)diphenylamin ist.

5. Polyolefin nach einem der Vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das sterisch gehinderte Phosphit aus Phosphiten der allgemeinen Formel



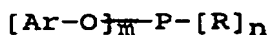
worin  $R_1$  ein Alkyl-, Aryl- oder Aralkylrest ist, und Phosphiten der allgemeinen Formel



(II)

worin  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl- oder Aralkyl bedeuten,  $p$  1 oder 2 ist und  $q$  1 oder 2 ist, wobei die Summe von  $p$  und  $q$  3 beträgt, ausgewählt ist.

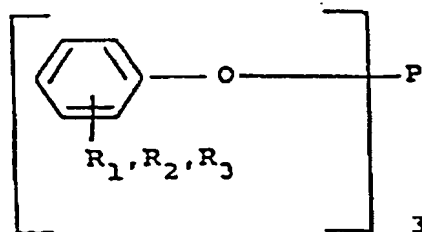
6. Polyolefin nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das sterisch gehinderte Phosphit ein Arylphosphit der allgemeinen Formel



ist, worin Ar ein Arylrest ist, der an mindestens zwei Kohlenstoffatomen des Kerns Substitution zeigt,  $m$  1 bis 3 ist,  $n$  0, 1 oder 2 ist, wobei die Summe von  $m$  und  $n$  3 ist, und R ein auf dem Fachgebiet anerkannter Substituent ist, der den dreiwertigen Zustand von P erfüllt.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

7. Polyolefin nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Arylphosphit ein Phenylphosphit der allgemeinen Formel



ist, worin  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  jeweils Wasserstoff oder Alkyl bedeuten.

8. Polyolefin nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Phenylphosphit Tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphit ist.

9. Polyolefin nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es ferner ein sterisch gehindertes Phenol enthält.

10. Polyolefin nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das sterisch gehinderte Phenol aus 2,4-Dimethyl-6-octylphenol, 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol, 2,6-Di-*tert*-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-*tert*-butyl-4-*n*-butylphenol, 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-*tert*-butylphenol), 2,2'-Methylenbis(4-ethyl-6-*tert*-butylphenol), 2,4-Dimethyl-6-*tert*-butylphenol, 4-Hydroxymethyl-2,6-di-*tert*-butylphenol, *n*-Octadecyl-beta-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat, 2,6-Dioctadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Trimethylphenol, 2,4,6-Triisopropylphenol, 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenol, 2-*tert*-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Methyl-4-didodecylphenol, Octadecyl-3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat, Tetrakis[methylen-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat)]methan, 2,2'-Oxamidobis[ethyl-3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], 1,3,5-Tris(4-*tert*-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-s-triazin-2,4,6-(1*H*,3*H*,5*H*)-trion, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol und Tris(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 4,4'-Thiobis(6-*t*-butyl-*m*-cresol), Tris(2-methyl-4-hydroxy-5-*t*-butylphenyl)butan, 3,5-Di-*t*-butyl-4-hydroxyhydrozimtsäuretriester mit 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)-5-triazin-2,4,6-(1*H*,3*H*,5*H*)-trion und Bis[3-bis(4-hydroxy-3-*t*-butylphenyl)-butansäure]glykolester ausgewählt ist.

11. Polyolefin nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Polyolefin-Homopolymer, ein Polyolefin-Copolymer oder eine Polyolefinmischung ist.

12. Polyolefin nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer Polypropylen-Homopolymer ist.

13. Polyolefin nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Phosphit Tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphit, Tris(mono- und dinonylphenyl (gemischt))phosphit, Tris(monononylphenyl)phosphit, Bis(2,4-di-*t*-butylphenyl)pentaerythritdiphosphit oder Distearylpentaerythritdiphosphit ist.

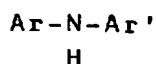
#### Revendications

1. Polyoléfine stabilisée contre une dégradation oxydative par la présence d'une quantité stabilisante d'une composition antioxydante, caractérisée en ce que la composition comprend :

- a) au moins une diarylamine aralkyle-substituée; et
- b) au moins un phosphite stériquement empêché.

2. Polyoléfine selon la revendication 1, caractérisée en ce que la diarylamine aralkyle-substituée possède la formule générale

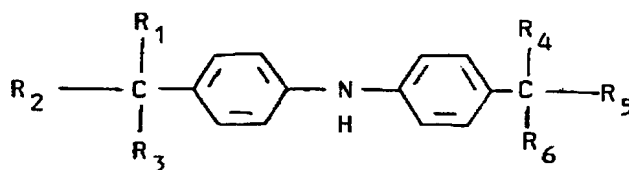
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



où chacun de Ar et Ar' est un radical aryle, au moins l'un desdits radicaux étant substitué par un radical aralkyle.

3. Polyoléfine selon la revendication 2, caractérisée en ce que la diarylamine aralkyle-substituée est choisie parmi

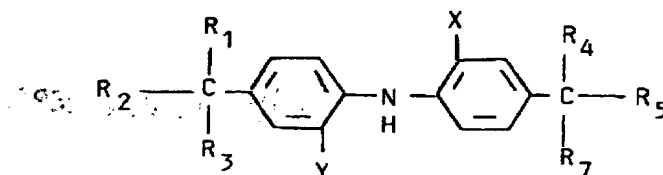
(I)



où

R<sub>1</sub> est un radical phényle ou p-tolylo ;  
 R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> sont choisis parmi des radicaux méthyle, phényle et p-tolylo ;  
 R<sub>4</sub> est choisi parmi des radicaux méthyle, phényle, p-tolylo et néopentyle ;  
 R<sub>5</sub> est choisi parmi des radicaux méthyle, phényle, p-tolylo et 2-phénylisobutyle ; et  
 R<sub>6</sub> est un radical méthyle ;

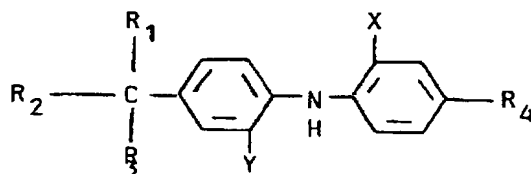
(II)



où

R<sub>1</sub> à R<sub>5</sub> sont choisis parmi les radicaux montrés à la Formule I et R<sub>7</sub> est choisi parmi des radicaux méthyle, phényle ou p-tolylo ;  
 X est choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle, un alkyle secondaire contenant de trois à dix atomes de carbone, alpha,alpha-diméthylbenzyle, alpha-méthylbenzyle, chlore, brome, carboxyle et sels métalliques des acides carboxyliques où le métal est zinc, cadmium, nickel, plomb, étain, magnésium ou cuivre ; et  
 Y est choisi parmi les radicaux hydrogène, méthyle, éthyle, un alkyle secondaire contenant trois à dix atomes de carbone chlore et brome ;

(III)

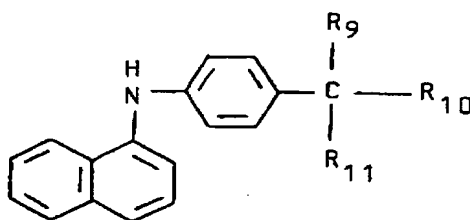


**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

où

- $R_1$  est un radical phényle ou p-tolylo ;  
 $R_2$  et  $R_3$  sont choisis par les radicaux méthyle, phényle et p-tolylo ;  
 $R_4$  est choisi parmi les radicaux hydrogène, un alkyle primaire, secondaire et tertiaire contenant de un à dix atomes de carbone et un alcoxy contenant de un à dix atomes de carbone qui peut être à chaîne droite ou ramifiée ;  
 $X$  et  $Y$  sont choisis parmi les radicaux hydrogène, méthyle, éthyle, alkyle secondaire contenant trois à dix atomes de carbone chlore et brome ;

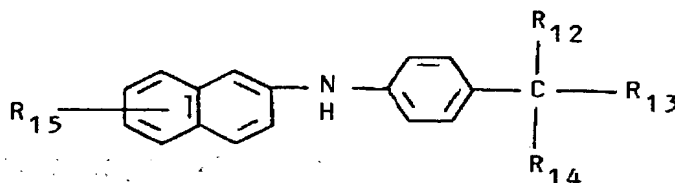
(IV)



où

- $R_9$  est un radical phényle ou p-tolylo ;  
 $R_{10}$  est choisi parmi les radicaux méthyle, phényle, p-tolylo et 2-phénylisobutyle ; et  
 $R_{11}$  est choisi parmi les radicaux méthyle, phényle et p-tolylo, et

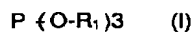
(V)



où

- $R_{12}$  est un radical phényle ou p-tolylo ;  
 $R_{13}$  est choisi parmi les radicaux méthyle, phényle et p-tolylo ;  
 $R_{14}$  est choisi parmi les radicaux méthyle, phényle, p-tolylo et 2-phénylisobutyle ; et  
 $R_{15}$  est choisi parmi les radicaux hydrogène, alpha,alpha-diméthylbenzyle, alpha-méthylbenzyl, triphénylméthyle et alpha,alpha-p-triméthylbenzyle.

4. Polyoléfine selon la revendication 3, caractérisée en ce que la diarylamine aralkyle-substituée est la 4,4'-bis-(alpha,alpha-diméthylbenzyl)diphénylamine ou la 4,4'-bis-(alpha,méthylbenzyl)diphénylamine.  
 5. Polyoléfine selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le phosphite à empêchement stérique est choisi parmi des phosphites de la formule générale



où  $R_1$  est un radical alkyle, aryle ou aralkyle et des phosphites de la formule générale

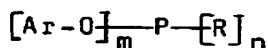


où  $R_2$  et  $R_3$  sont indépendamment alkyle, aryle ou aralkyle,  $p$  est 1 ou 2 et  $q$  est 1 ou 2, la somme de  $p$  et  $q$  étant 3.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

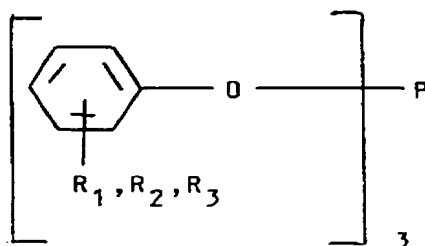


6. Polyoléfine selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le phosphite à empêchement stérique est un aryl phosphite de la formule générale



où Ar est un radical aryle possédant une substitution sur au moins deux atomes de carbone du noyau, m est 1 à 3, n est 0, 1 ou 2, la somme de m et n étant 3 et R est un substituant reconnu satisfaisant à l'état trivalent de P.

7. Polyoléfine selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'aryl phosphite est un phényl phosphite de la formule générale



où R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> sont hydrogène ou alkyle.

8. Polyoléfine selon la revendication 7, caractérisée en ce que le phényl phosphite est tris(2,4-di-tert-butylphényl)phosphite.

9. Polyoléfine selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle contient de plus un phénol à empêchement stérique.

10. Polyoléfine selon la revendication 9, caractérisée en ce que le phénol à empêchement stérique est choisi parmi 2,4-diméthyl-6-octyl phénol ; 2,6 dibutyl-tertiaire-4-méthyl phénol ; 2,6-dibutyl tertiaire-4-éthyl phénol ; 2,6-dibutyl tertiaire-4-n-butyl phénol ; 2,2'-méthylènebis(4-méthyl-6-butyl tertiaire phénol) ; 2,2'-méthylènebis(4-éthyl-6-butyl tertiaire-phénol) ; 2,4-diméthyl-6-butyl tertiaire phénol ; 4-hydroxyméthyl-2,6-dibutyl tertiaire phénol ; n-octadécyl-bêta-(3,5-dibutyl tertiaire 4-hydroxyphényl)propionate ; 2,6-diocadécyl-4-méthyl phénol ; 2,4,6-triméthyl phénol ; 2,4,6-triisopropyl phénol ; 2,4,6-tri-butyl tertiaire phénol ; 2-butyl tertiaire-4,6-diméthyl phénol ; 2,6-méthyl-4-didodécyl phénol ; octadécyl-3,5-dibutyl tertiaire-4-hydroxy-hydrocinnamate ; tétrakis[méthylène (3,5-dibutyl-tertiaire-4-hydroxy-hydrocinnamate)]méthane ; 2,2'-oxamido-bis-[éthyl-3-(3,5-dibutyl tertiaire-4-hydroxyphényl)propionate ; 1,3,5-tris(4-butyl-tertiaire-3-hydroxy-2,6-diméthylbenzyl)-s-triazine-2,4,6-(1H,3H,5H)-trione ; 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris-(3,5-dibutyl tertiaire-4-hydroxybenzyl)benzène et tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurate ; 4,4'-thiobis(6-t-butyl-m-crésol), tris(2-méthyl-4-hydroxy-5-t-butylphényl)butane, triester de l'acide 3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydrocinnamique avec la 1,3,5-tris(2-hydroxyéthyl)-5-triazine-2,4,6(1H,3H, 5H)-trione, le glycolester de l'acide bis(3,3-bis(4-hydroxy-3-t-butylphényl)butanoïque.

11. Polyoléfine selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère est un homopolymère de polyoléfine, un copolymère de polyoléfine ou un mélange de polyoléfines.

12. Polyoléfine selon la revendication 11, caractérisée en ce que le polymère est un homopolymère de polypropylène.

13. Polyoléfine selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le phosphite est tris(2,4-dibutyl tertiaire phényl)phosphite, tris(mono- et dinonyl phényl mélangés)phosphite, tris(monononyl phényl)phosphite ; bis(2,4-dibutyl tertiaire phényl)pentaérythritol diphosphite ; ou distéaryl-pentaérythritol diphosphite.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**